

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 02 MAY 2003

WIPO

PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

102 17 125.4

**Anmeldetag:**

17. April 2002

14 JUL 2004

**Anmelder/Inhaber:**

Wacker-Chemie GmbH, München/DE;  
Dow Corning Corp., Midland, Mich./US.

Erstanmelder:

Prof. Dr. Norbert A u n e r , Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zur Herstellung von Silicium

**Priorität:**

18.1.2002 DE 102 01 772.7

**IPC:**

C 01 B 33/021

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. April 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

**BEST AVAILABLE COPY**

Prof.Dr. Norbert Auner  
Marie-Curie-Str. 11  
60439 Frankfurt am Main

5

Anwaltsakte: Dn-2692

Düsseldorf, den 17.04.2002

10

### Zusammenfassung

15

20

25

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Silicium beschrieben, bei dem  $\text{SiO}_2$  oder Silikate mit Fluorwasserstoff oder einem Fluorid eines Metalls der Gruppe I oder II des Periodensystems oder Hexafluorosilikate thermisch zu  $\text{SiF}_4$  umgesetzt werden. Das erhaltene  $\text{SiF}_4$  wird mit einem Metall der Gruppe I oder II des Periodensystems zu Si und einem Metallfluorid reduziert. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass es einen in sich geschlossenen Produktionsprozeß darstellt, bei dem wenig bzw. gar keine Nebenprodukte anfallen und die für die Umsetzung benötigten Reaktionsteilnehmer weitgehend aus den Edukten des Verfahrens gewonnen werden.

Prof. Dr. Norbert Auner  
Marie-Curie-Str. 11  
60439 Frankfurt am Main

5

Anwaltsakte: Dn-2692

Düsseldorf, 17.04.2002

### Verfahren zur Herstellung von Silicium

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silicium.

15

Es ist bekannt, Silicium durch Metallothermie, d. h. durch Reduktion des Dioxids (oder von Si-Halogeniden) mit Magnesium oder Aluminium, herzustellen. In der Technik reduziert man Quarz oder Quarzite mit Hilfe von Kohle in elektrischen Lichtbogenöfen. Reines Silicium wird nach Reduktion von Chlorsilanen mittels  $H_2$  u.a. durch Zonenschmelzen oder verschiedene Verfahren der Einkristall-Züchtung erhalten. Ferner ist die Herstellung von elementarem Silicium durch Reduktion von Siliciumtetrafluorid mit metallischem Kalium bekannt.

25

In der deutschen Patentanmeldung 101 21 477.4 wurde bereits die Umsetzung von  $SiO_2$  und/oder Silikaten einschließlich Fluorosilikaten mit Flussäure zu  $SiF_4$  und hieraus die Gewinnung von Si vorgeschlagen. Bei diesem Verfahren können sämtliche  $SiO_2$ -Quellen eingesetzt werden, wobei die Verunreinigungen nicht stören, da eine „Selbstreinigung“ durch  $SiF_4$ -Kondensation stattfindet. Aus dem gewonnenen  $SiF_4$  kann

30

Si vorzugsweise thermolytisch, katalytisch oder durch Metallreduktion erzeugt werden.

- 5 Ferner wird in dieser Veröffentlichung die Reduktion von  $\text{SiO}_2$  und/oder Silikaten mit Kohlenstoff zu Si und die elektrolytische Umsetzung von  $\text{SiO}_2$  und/oder Silikaten zur Gewinnung von Si vorgeschlagen.
- 10 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Silicium anzugeben, das einen in sich geschlossenen Produktionsprozeß darstellt, bei dem möglichst wenig Nebenprodukte anfallen und bei dem die für die Umsetzung benötigten Reaktionsteilnehmer weitgehend aus
- 15 den Edukten des Verfahrens gewonnen werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den folgenden Schritten gelöst:

- 20 a. Umsetzen von  $\text{SiO}_2$  oder Silikaten mit Fluorwasserstoffen oder einem Fluorid eines Metalls der Gruppe I oder II des Periodensystems zu  $\text{SiF}_4$  unter Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}$  oder von Hexafluorosilikaten unter Wärmezufuhr zu  $\text{SiF}_4$  und Metallfluorid;
- 25 b. Umsetzen des gemäß Schritt a. erhaltenen  $\text{SiF}_4$  mit einem Metall der Gruppe I und II des Periodensystems zu Si und einem Metallfluorid;
- 30 c. Aufspalten des gemäß Schritt b. gewonnenen Metallfluorids mit Schwefelsäure zu HF und einem Metallsulfat;

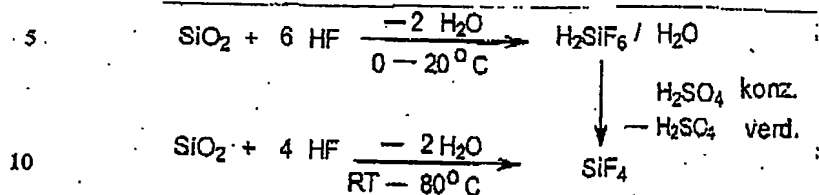
5 d. Verwenden des gemäß Schritt c. erhaltenen HF in Schritt  
a. zur Gewinnung von  $\text{SiF}_4$ ; und

10 e. Umsetzen des gemäß c. erhaltenen Metallsulfates zu Metall, das als Metall in Schritt b. eingesetzt wird, sowie zu Schwefelsäure, die in Schritt c. eingesetzt wird.

15 Man erkennt ohne weiteres, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die für die Umsetzung von  $\text{SiO}_2$  zu Si benötigten Substanzen Fluorwasserstoff (HF) und Metall der Gruppe I oder II sowie die zum Aufspalten des gemäß Schritt b. gewonnenen Metallfluorids benötigte Schwefelsäure aus den Produkten des Verfahrens selbst gewonnen werden. Es liegt  
20 somit ein in sich geschlossener Produktionsprozeß (Kreislauf) vor, bei dem (eine weitere Aufarbeitung von entstehenden Nebenprodukten gemäß speziellen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens vorausgesetzt) keine Nebenprodukte anfallen und sämtliche Edukte im Recyclingverfahren zurückgewonnen werden, wenn man quantitative Ausbeuten der einzelnen Reaktionen voraussetzt und Aufarbeitungs-  
25 verluste nicht berücksichtigt.

Das für die Herstellung von Si benötigte Basismaterial  $\text{SiO}_2$  (Siliciumdioxid) kann aus auf der Erde vorhandenen  $\text{SiO}_2$ -Quellen (insbesondere Wüstensand, Meersand) bereitgestellt  
30 werden. Dieser Sand, der weitgehend aus  $\text{SiO}_2$  besteht, wird gemäß der 1. Alternative direkt mit Fluorwasserstoff (HF)

(extern) umgesetzt, wobei  $\text{SiF}_4$  (Siliciumtetrafluorid) durch Zusatz von Schwefelsäure zur entstehenden Hexafluorokieselsäure ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) ausgetrieben wird.



$\text{SiO}_2$  wird mit HF gemischt, und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird unter Rühren eingetropft. Je nach Zugabegeschwindigkeit entsteht zwischen  $0^\circ \text{C}$  und Raumtemperatur  $\text{SiF}_4$ . Durch eine Temperaturerhöhung auf ca.  $80^\circ \text{C}$  wird der  $\text{SiF}_4$ -Austrieb aus einem Vorratsgefäß vervollständigt. Das gewonnene  $\text{SiF}_4$  fällt als farbloses Gas an, das durch Umkondensation oberhalb seines Sublimationspunktes ( $-95,5^\circ \text{C}$ ) weiter aufgereinigt werden kann. Alle die sich aus den Verunreinigungen des Sandes ( $\text{SiO}_2$ ) ergebenden Alkali-, Erdalkali-, Al-Fluoride u.a. bleiben als feste Produkte der HF-Umsetzung zurück bzw. reagieren mit zugesetzter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu den Sulfaten und können als Feststoffe abgetrennt werden (können nach Aufarbeitung produktspezifischen Verwendungen zugeführt werden).

Bei der 2. Alternative wird Sand ( $\text{SiO}_2$ ) mit einem Fluorid eines Metalls der Gruppe I oder II, vorzugsweise einem Alkalimetallfluorid (AF), insbesondere Natriumfluorid, gemischt, und es wird Schwefelsäure zugetropft (in situ-Verfahren). Dabei entsteht der HF in situ und reagiert mit dem  $\text{SiO}_2$  sofort zum  $\text{SiF}_4$  und Metallsulfat, vorzugsweise Alkalimetallsulfat, insbesondere Natriumsulfat, ab.

Nach einer weiteren Alternative des erfindungsgemäßen Verfahrens wird  $\text{SiF}_4$  direkt durch thermische Zersetzung von Hexafluorosilikaten gewonnen, insbesondere aus Hexafluorosilikaten durch Thermolyse bei Temperaturen über  $400^\circ\text{C}$  freigesetzt. Setzt man Hexafluorosilikaten Schwefelsäure zu, kann man  $\text{SiF}_4$  bei Raumtemperatur erhalten.

Was Schritt b. des erfindungsgemäßen Verfahrens anbetrifft, so kann hier das Metall der Gruppe I oder II des Periodensystems in fester oder flüssiger Form eingesetzt werden, oder es wird in der Gasphase gearbeitet. Eine weitere Alternative sieht vor, daß man gemäß Schritt b. in Lösung umsetzt.

Bei einer speziellen Ausführungsform wird in Schritt b. des erfindungsgemäßen Verfahrens das gewonnene  $\text{SiF}_4$  nach „Selbstreinigung“ in einem Reaktor (Drehreaktor, Dünnschichtverdampfer, Gegenstromverfahren) mit blankem Metall, vorzugsweise Alkalimetall (A), insbesondere Natrium, oder mit Metaldampf (vorzugsweise Alkalimetalldampf, insbesondere Natriumdampf) unter Sauerstoffausschluß und Wasserausschluß zur Reaktion gebracht (mitunter unter Flammenerscheinung). Dabei wählt man je nach Ansatzgrößen folgende Bedingungen:

Für kleinere Ansätze in einer Flüssig/Gas-Reaktion (flüssiges Natrium, gasförmiges  $\text{SiF}_4$ ) Drücke zwischen 350 und 760 Torr bei Reaktionstemperaturen zwischen  $150$  und  $250^\circ\text{C}$ . Dabei steigt die Reaktionstemperatur auf ca.  $900^\circ\text{C}$  an. Technische Anlagen werden zwischen  $500$  und  $1000^\circ\text{C}$  (Dampf/Dampf-

- Reaktion) gefahren. Dabei entstehen graubraunes, fein pulverisiertes amorphes Silicium und Natriumfluorid. Durch Aufschmelzen der Reaktionsmischung auf ca. 1000°C (Smp. NaF 993°C) und Abpressen bzw. Zentrifugieren von geschmolzenem Natriumfluorid oder Auswaschen mit Wasser werden das Alkalifluorid (Natriumfluorid, stark wasserlöslich) und das Si-Pulver (nicht wasserlöslich) getrennt, ggf. wird auch leicht sauer aufgearbeitet. Von der Lösung wird Wasser abdestilliert (oder unter Vakuum abkondensiert), und es bleibt festes Alkalimetallfluorid (Natriumfluorid) zurück. Das Si-Pulver wird getrocknet und der weiteren Verwendung zugeführt, je nach Verwendungszweck ggf. weiter aufgereinigt.
- Wenn man gemäß Schritt b. in Lösung umgesetzt, wird vorzugsweise ein apolares Lösungsmittel eingesetzt.

- Mit dem hier verwendeten Begriff „Lösungsmittel“ ist ein Mittel gemeint, das in der Lage ist, eine Dispersion des Metalles im „Lösungsmittel“ herzustellen, d.h. dieser Begriff soll auch bloße Dispersionsmittel umfassen. Ein „apolares oder unpolares“ Lösungsmittel weist keine polare Gruppen oder funktionelle Gruppen auf, deren charakteristische Elektronenverteilungen dem Molekül ein beträchtliches elektrisches Dipolmoment erteilen, so daß solche Gruppen die Affinität zu anderen polaren chemischen Verbindungen bedingen.

- Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß durch Einsatz eines apolaren Lösungsmittels im vorstehend angegebenen Reduktionsverfahren reines amorphes Silicium erhalten wird, das



eine schwarze Farbe besitzt. Dieses amorphe Silicium ist nicht „oberflächenbelegt“ und zeichnet sich durch ein besonders hohes Reaktionsvermögen aus. Dies steht im Gegensatz zu dem auf herkömmliche Weise gewonnenen amorphen Silicium, das als braunes Pulver anfällt und, wie Untersuchungen gezeigt haben, „oberflächenbelegt“ ist, beispielsweise mit Cl, Silylchlorid oder O<sub>2</sub> oder HO belegt ist.

Vorzugsweise finden organische, nicht koordinierende Lösungsmittel, wie Xylol, Toluol, Verwendung.

Als Metall wird ein Metall der Gruppe I oder II des Periodensystems verwendet. Natrium wird bevorzugt, wobei allerdings auch mit Magnesium gute Ergebnisse erzielt wurden.

Das Metall wird vorzugsweise im Lösungsmittel aufgeschmolzen, um eine Dispersion des Metalles im Lösungsmittel herzustellen. Ein derartiges Aufschmelzen ist nicht unbedingt erforderlich, vielmehr können auch Metallstäube, Metallpulver etc. eingesetzt werden. Wesentlich ist, daß das Metall in einem Zustand mit aktivierter Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung steht.

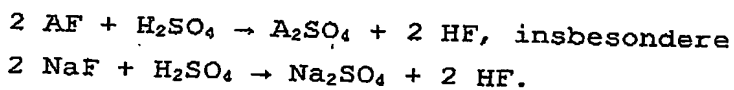
Wenn das Metall im Lösungsmittel aufgeschmolzen werden soll, findet vorzugsweise ein apolares Lösungsmittel Verwendung, dessen Siedepunkt höher ist als der Schmelzpunkt des verwendeten Metalles, und es wird mit einer Reaktionstemperatur über der Schmelztemperatur des Metalles (Natrium = 96 °C) und unter dem Siedepunkt des eingesetzten apolaren Lösungsmittels gearbeitet. Es kann auch bei erhöhten Drücken gearbeitet werden.

Zweckmäßigerweise wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Rückflußbedingungen für das Lösungsmittel durchgeführt.

- 5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren fällt das unbelegte amorphe Silicium im Gemisch mit einem Metallfluorid an. Bereits dieses Gemisch besitzt in bezug auf das amorphe Silicium eine sehr hohe Reaktivität, so daß es für die gewünschten weiteren Reaktionen eingesetzt werden kann. Das
- 10 amorphe Silicium kann aber auch über ein Trennverfahren aus dem Gemisch isoliert werden, wobei hierzu beliebige physikalische oder chemische Trennverfahren eingesetzt werden können. So können beispielsweise physikalische Trennverfahren, wie Aufschmelzen, Abpressen, Zentrifugieren, Sedimentationsverfahren, Flotationsverfahren etc. eingesetzt werden. Als chemisches Verfahren kann ein Auswaschen des amorphen Siliciums mit einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, welches das Metallhalogenid löst, aber nicht irreversibel mit dem Silicium reagiert, durchgeführt werden.
- 15 Beispielsweise wird mit flüssigem Ammoniak ein mit Ammoniak belegtes Silicium gewonnen, wobei durch Abpumpen des Ammoniaks das gewünschte reine amorphe Silicium schwarzer Farbe dargestellt werden kann.
- 20 Die Reaktionstemperatur oberhalb des Metall-Schmelzpunktes gilt nicht für z.B. Na-Staub, welcher auch bei Raumtemperatur reagiert. Die Reaktionstemperatur unterhalb des Siedepunktes sollte nur für gasförmige Silane eingehalten werden, um einen ausreichenden Partialdruck des Silans über
- 25 der Dispersion zu gewährleisten und somit vertretbare Reaktionszeiten zu erreichen.
- 30

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird des weiteren das gemäß Schritt b. gewonnene Metallfluorid, vorzugsweise Alkalimetallfluorid AF, insbesondere NaF, mit Schwefelsäure zu HF und einem Metallsulfat, vorzugsweise  $A_2SO_4$ , insbesondere Natriumsulfat, aufgespalten. Der bei diesem Verfahren gewonnene HF wird wieder in den Kreislauf eingebracht und in Schritt a. des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Gewinnung von  $SiF_4$  eingesetzt.

Somit wird aus dem Metallfluorid, vorzugsweise Alkalimetallfluorid, durch Umsetzung mit Schwefelsäure der Fluorwasserstoff zurückgewonnen:

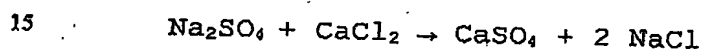


Dazu wird festes Metallfluorid (Alkalimetallfluorid) vorgelegt, und es wird konzentrierte Schwefelsäure unter Rühren zugetropft. Dabei entweicht gasförmiger HF und wird über einen Kühler auskondensiert. Festes Metallsulfat (Alkalimetallsulfat) bleibt zurück, und HF wird wieder in den Kreislauf eingebracht.

In Schritt e. des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das gemäß Schritt c. erhaltene Metallsulfat zu Metall, das als Metall in Schritt b. eingesetzt wird, sowie zu Schwefelsäure, die in Schritt c. eingesetzt wird, umgesetzt. Vorzugsweise wird dabei das gemäß Schritt c. erhaltene  $A_2SO_4$  zu  $ACl$  und Erdalkalimetallsulfat umgesetzt, wobei dies vorzugsweise mit Hilfe eines Erdalkalimetallchlorides ge-

schieht. Aus dem gewonnenen  $\text{ACl}$  wird A, vorzugsweise Na, erhalten, das als Alkalimetall (A) in Schritt b. des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird. Ferner wird aus dem Erdalkalimetallsulfat Schwefelsäure gewonnen, die in Schritt e. des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird. Dieser Verfahrensteil wird später im einzelnen erläutert.

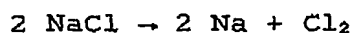
Vorzugsweise wird das gebildete Alkalimetallsulfat als wäßrige Lösung mit wäßriger Calciumchloridlösung umgesetzt. Schwer lösliches Calciumsulfat (Gips) fällt aus, und Kochsalz bleibt in Lösung. Insbesondere findet folgende Reaktion statt:



Feststoff und Lösung werden durch physikalische Trennverfahren, insbesondere Filtration, voneinander getrennt.

Vorzugsweise wird das gemäß Schritt a. des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugte Wasser elektrolytisch in  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  aufgespalten, und der gewonnene  $\text{H}_2$  wird zur Herstellung von  $\text{HCl}$  (Chlorwasserstoff) eingesetzt, der mit einem Erdalkalimetalloxid zum Erdalkalimetallchlorid umgesetzt wird, das mit dem gemäß Schritt e. erhaltenen  $\text{A}_2\text{SO}_4$  zur  $\text{ACl}$ -Gewinnung verwendet wird.

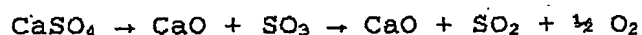
Das erhaltene  $\text{ACl}$ , vorzugsweise  $\text{NaCl}$  (Kochsalzlösung), wird durch Destillation/Kondensation von Wasser befreit, und festes  $\text{ACl}$ , insbesondere  $\text{NaCl}$ , wird in der Schmelze der herkömmlichen Chlor-Alkali-Elektrolyse unterzogen:



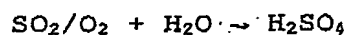
Damit wird das Alkalimetall (Natrium) für die  $\text{SiF}_4$ -

- 5 Reduktion gemäß Schritt b. des erfindungsgemäßen Verfahrens wieder in den Kreislauf eingebracht.

- Die gemäß Schritt c. des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendete Schwefelsäure wird vorzugsweise durch Umsetzung des  
10 gemäß Schritt e. erhaltenen  $\text{A}_2\text{SO}_4$  mit einem Erdalkalichlorid gewonnen, und das Erdalkalimetallsulfat wird in  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  aufgespalten, und diese beiden Bestandteile werden mit Wasser zu Schwefelsäure umgesetzt. Wie erwähnt, wird vorzugsweise Calcium als Erdalkalimetall verwendet. Dabei wird  
15 Calciumsulfat bei Temperaturen oberhalb  $800^\circ\text{C}$  in Ca-Oxid und  $\text{SO}_3$  bzw.  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  zersetzt:



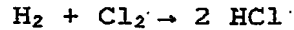
- 20 Die Mischung  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  wird nach dem Bleikammer- oder Kontaktverfahren in herkömmlicher Technologie zur Schwefelsäure aufgearbeitet:



25

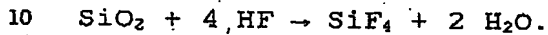
- Das vorstehend erhaltene Erdalkalimetalloxid bzw. -hydroxid, insbesondere Calciumoxid bzw. Calciumhydroxid, wird mit wässriger Salzsäurelösung zum Erdalkalimetallchlorid, insbesondere Calciumchlorid, umgesetzt. Das Erdalkalime-  
30 tallchlorid wird dann in der vorstehend beschriebenen Weise wieder im Prozeß verwendet. Die benötigte Salzsäure wird in

herkömmlicher Technologie aus dem bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse gewonnenen Chlorgas und Wasserstoff erzeugt.



5

Der dazu benötigte Wasserstoff wird von außen in den Prozeß eingebracht und kann beispielsweise aus der elektrolytischen Wasserzerlegung des gemäß Schritt a. des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten Prozeßwassers gewonnen werden:



Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Verfahren als Gesamtprozeß ausgebildet, der in der folgenden Darstellung A gezeigt ist.

15

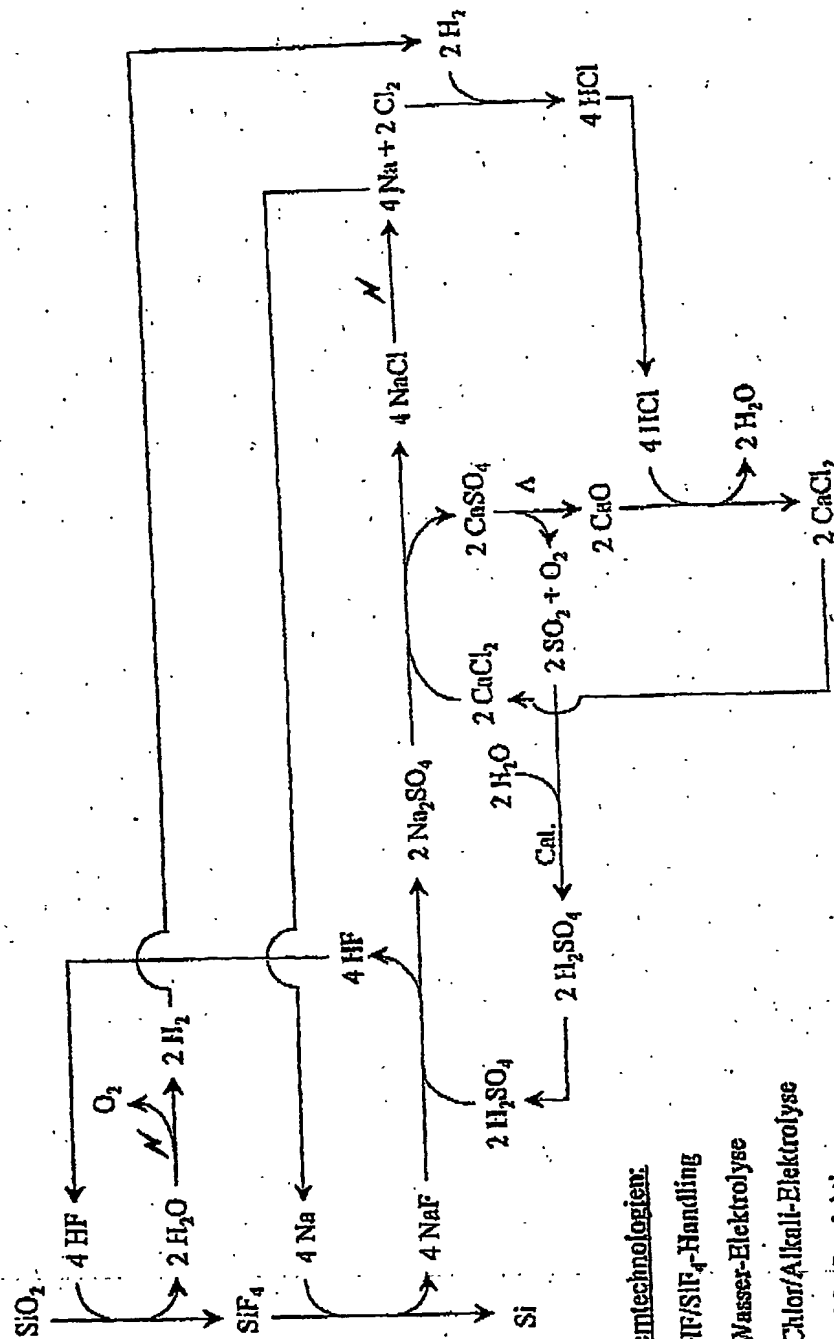
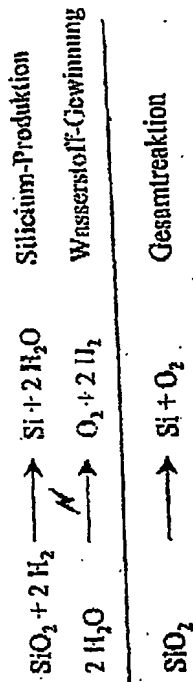
20

25

30

## DARSTELLUNG A

## Produktion von hochreinem amorphem Silicium



## Kerntechnologien:

- HF/SiF<sub>4</sub>-Handling
- Wasser-Elektrolyse
- Chlor/Alkali-Elektrolyse
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Produktion
- HCl-Gewinnung
- „Zement-Technologie“

Durch diesen Prozeß wird zusammenfassend die technisch nicht verifizierte Reduktion des  $\text{SiO}_2$  mit Wasserstoff realisiert. Die  $\text{SiO}_2$ -Elektrolysen, die prozeßtechnisch (noch) nicht durchführbar sind, werden auf die großtechnisch ausgereifte Chlor-Alkali-Elektrolyse zurückgeführt. Dadurch wird (neben der katalytischen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Darstellung) die für den Gesamtprozeß benötigte elektrische Energie zugeführt. Da der Downs-Prozeß (Downs-Zelle: Stahlbehälter, Graphit-Anode, Eisenkathode, Spannung ca. 7 V, Stromausbeute ca. 90%, Reaktionstemperaturen ca. 600 - 800°C, 10 - 11 kWh pro kg Na) unter moderaten Bedingungen abläuft, können elektrische und chemische Energien ggf. auch photovoltaisch bzw. solarthermisch unter Nutzung erneuerbarer Energien zugeführt werden. Gleiches gilt für die vorlaufend erwähnte Wasserelektrolyse.

Der Gesamtprozeß läuft auch unter Verwendung von Kalium anstelle von Natrium (bei ca. Raumtemperatur bis 80°C zur  $\text{SiF}_4$ -Reduktion) ab. Jedoch ist Kalium teurer, und es muß ein weiterer Reaktionsschritt  $\text{KCl} + \text{Na} \rightarrow \text{NaCl} + \text{K}$  in den Kreislauf eingeführt werden. Der Vorteil hier: Aus der Reaktion von Kochsalz mit  $\text{CaCO}_3$  läßt sich großtechnisch interessantes Soda als Nebenprodukt produzieren.  $2 \text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$ . Ca-Chlorid wird in den Prozeß zurückgeführt.

Mit diesem Prozeß wird „solar-grade“, amorphes Siliciumpulver gewonnen, das zur Erzeugung von Siliciumnitrid und hochdisperser Kieselsäure Verwendung finden kann. Durch ge-



zielte Kristallisation wird Halbleiter-Silicium zugänglich.  
Der Einsatz zur Müller-Rochow-Synthese ist vorteilhaft.  
Selbstverständlich kann dieses so produzierte Silicium auch  
als „Energieträger und Energiespeicher“ eingesetzt werden.

5

Der erfindungsgemäße Gesamtprozeß hat den weiteren Vorteil,  
daß man in den einzelnen Verfahrensstufen auf bekannte und  
bewährte Kerntechnologien zurückgreifen kann, nämlich:

- 10 HF/SiF<sub>4</sub>-Handling
- Wasser-Elektrolyse
- Chlor/Alkali-Elektrolyse
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Produktion
- HCl-Gewinnung
- 15 Zement-Technologie.

Insbesondere durch die Umsetzung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit CaCl<sub>2</sub> zu  
Kochsalz gelangt man zu der bewährten Chlor/Alkali-  
Elektrolyse.

20

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich nicht nur  
amorphes Silicium, sondern auch kristallines Silicium (po-  
lykristallines Silicium) herstellen, wenn entsprechend hohe  
Temperaturen zur Anwendung gelangen, die beispielsweise  
25 über 1400 °C liegen.

25

Es läßt sich hochreines Silicium herstellen, wobei der  
Reinheitsgrad durch die Reinheit des zur Reduktion einge-  
setzten Metalls und des gewonnenen Siliciumtetrafluori-  
des (SiF<sub>4</sub>) bestimmt wird. Bei der Gewinnung von hochreinem  
30 Silicium können für entsprechende Folgeprozesse (Aufschmel-

30

zen und Überführen in Si für Solar- oder Photovoltaik- Anwendungen, Halbleiter-Silicium) entsprechende Reinigungs- verfahren entfallen.

- 5 Ein weiteres bevorzugtes Reduktionsmetall für Schritt a. ist Magnesium.

10

15

20

25

30

Prof. Dr. Norbert Auner  
Marie-Curie-Str. 11  
60439 Frankfurt am Main

5

Anwaltsakte: Dn-2692

Düsseldorf, 17.04.2002

10

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Silicium mit den folgenden Schritten:
- a. Umsetzen von  $\text{SiO}_2$  oder Silikaten mit Fluorwasserstoff oder einem Fluorid eines Metalls der Gruppe I oder II des Periodensystems zu  $\text{SiF}_4$  unter Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}$  oder von Hexafluorosilikaten unter Wärmezufuhr zu  $\text{SiF}_4$  und Metallfluorid;
- b. Umsetzen des gemäß Schritt a. erhaltenen  $\text{SiF}_4$  mit einem Metall der Gruppe I oder II des Periodensystems zu Si und einem Metallfluorid;
- c. Aufspalten des gemäß b. gewonnenen Metallfluorids mit Schwefelsäure zu HF und einem Metallsulfat;
- d. Verwenden des gemäß Schritt c. erhaltenen HF in Schritt a. zur Gewinnung von  $\text{SiF}_4$ ; und

30

e. Umsetzen des gemäß Schritt c. erhaltenen Metallsulfates zu Metall, das als Metall in Schritt b. eingesetzt wird, sowie zu Schwefelsäure, die in Schritt c. eingesetzt wird.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man gemäß Schritt a.  $\text{SiO}_2$  oder Silikate mit Schwefelsäure umsetzt.

10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das gemäß Schritt a. erhaltene  $\text{SiF}_4$  mit einem Alkalimetall (A) zu Si und AF umsetzt.

15 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das gemäß Schritt c. erhaltene  $\text{A}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{ACl}$  und Erdalkalimetallsulfat umsetzt und A aus  $\text{ACl}$ , das als Alkalimetall (A) in Schritt b. eingesetzt wird, sowie Schwefelsäure aus dem Erdalkalimetallsulfat, die in Schritt c. eingesetzt wird, gewinnt.

20

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man gemäß Schritt b. in der Gasphase arbeitet.

25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man gemäß Schritt b. in Lösung umsetzt.

30 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel ein apolares Lösungsmittel eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall im Lösungsmittel aufgeschmolzen wird.
- 5
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man das gemäß Schritt a. erzeugte Wasser elektrolytisch in  $O_2$  und  $H_2$  aufspaltet.
- 10
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man den gewonnenen  $H_2$  zur Herstellung von  $HCl$  (Chlorwasserstoff) einsetzt, der mit einem Erdalkalimetall-oxid zum Erdalkalimetallchlorid umgesetzt wird, das mit dem gemäß Schritt e. erhaltenen Metallsulfat zur Metallchloridgewinnung verwendet wird.
- 15
11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die gemäß Schritt c. verwendete Schwefelsäure durch Umsetzung des gemäß Schritt e. erhaltenen Metallsulfates mit einem Erdalkalimetallchlorid zu einem Erdalkalimetallsulfat und Aufspalten des Erdalkalimetallsulfates in ein Erdalkalimetall-oxid und  $SO_2$  und  $O_2$  sowie Umsetzung von  $SO_2$  und  $O_2$  mit Wasser herstellt.
- 20
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Erdalkalimetall Calcium ist.
- 25
13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man das gemäß Schritt e. erhaltene Metallsulfat mit einem Erdalkalimetallchlorid
- 30

zu einem Erdalkalimetallsulfat umgesetzt und dass bei dieser Reaktion entstandene Metallchlorid einer Chlor-Metall-Elektrolyse zum Erhalt des Metalls, insbesondere Alkalimetalls (A), und von Chlor unterzieht.

5

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkalimetall (A) Natrium eingesetzt wird.

10

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man das erhaltene Erdalkalimetallsulfat zum Erdalkalimetalloxid umsetzt und das erhaltene Erdalkalimetalloxid mit HCl unter Freisetzung von H<sub>2</sub>O zum Erdalkalichlorid reagieren lässt, das mit dem gemäß Schritt e. erhaltenen Metallsulfat umgesetzt wird.

15

16. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es gemäß dem in Darstellung A gezeigten Gesamtprozess abläuft.

20

17. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es zum Herstellen von amorphem Silicium eingesetzt wird.

25

30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.